

UNIVERSITÉ DE LYON

Faculté de Médecine et de Pharmacie

ANNÉE SCOLAIRE 1901-1902. — N° 1

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES SULFOSELS

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

Et soutenue publiquement le lundi 23 décembre 1901

POUR OBTENIR LE DIPLOME SUPÉRIEUR DE PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

PAR

Eugène MORIN

Né à Verjux (Saône-et-Loire), le 17 mai 1855

Pharmacien de 1^{re} classe

Licencié ès sciences physiques

Professeur suppléant à l'École de médecine et de pharmacie de Besançon



LYON

A. STORCK & C^{ie}, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

8, rue de la Méditerranée

—
1901

UNIVERSITÉ DE LYON
Faculté de Médecine et de Pharmacie
ANNÉE SCOLAIRE 1901-1902. — N° 1

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES SULFOSELS

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

Et soutenue publiquement le lundi 23 décembre 1901

POUR OBTENIR LE DIPLOME SUPÉRIEUR DE PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

PAR

Eugène MORIN

Né à Verjux (Saône-et-Loire), le 17 mai 1855

Pharmacien de 1^{re} classe

Licencié ès sciences physiques

Professeur suppléant à l'École de médecine et de pharmacie de Besançon



LYON

A. STORCK & C^{ie}, IMPRIMEURS-ÉDITEURS
8, rue de la Méditerranée

—
1901

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

MM. LORTET	DOYEN.
LACASSAGNE	ASSESEUR.
CROLAS	QUESTEUR.

Professeurs honoraires

MM. PAULET, CHAUVEAU.

Professeurs

	MM.
Cliniques médicales	{ LÉPINE.
	{ BONDET.
	{ BARD.
Cliniques chirurgicales	{ PONCET.
	{ X.
Clinique obstétricale et Accouchements	FOCHIER.
Clinique ophtalmologique	GAYET.
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques	GAILLETON.
Clinique des maladies mentales	PIERRET.
Clinique des maladies des enfants.	WEILL.
Physique médicale.	MONOYER.
Chimie médicale et pharmaceutique	HUGOUNENQ.
Chimie organique et Toxicologie	CAZENEUVE.
Matière médicale et Botanique	FLORENCE.
Parasitologie.	LORTET.
Anatomie.	TESTUT.
Anatomie générale et Histologie	RENAUT.
Physiologie	MORAT.
Pathologie interne.	TEISSIER.
Pathologie externe.	AUGAGNEUR.
Pathologie et Thérapeutique générales	MAYET.
Anatomie pathologique	TRIPIER.
Médecine opératoire	POLLOSSON (Maurice).
Médecine expérimentale et comparée.	ARLOING.
Médecine légale.	LACASSAGNE.
Hygiène	COURMONT (J.).
Thérapeutique	SOULIER.
Pharmacologie	CROLAS.

Professeur adjoint

Clinique des maladies des femmes	M. LAROYENNE.
--	---------------

Chargés de cours complémentaires

Maladies des voies urinaires	MM. CHANDELUX,	agrégé
Maladies des oreilles, du nez et du larynx	LANNOIS,	—
Propédeutique médicale.	ROQUE,	—
Propédeutique chirurgicale.	GANGOLPHE,	—
Propédeutique de gynécologie.	CONDAMIN,	—
Anatomie pathologique	DEVIC,	—
Physiologie.	DOYON,	—
Accouchements	FABRE,	—
Botanique	BEAUVISAGE,	—
Hydrologie et matières alimentaires.	CAUSSE,	docteur ès sciences

Agrégés

MM.	MM.	MM.	MM.
BEAUVISAGE	VALLAS	NOVÉ-JOSSERAND	CHATIN
ROUX	SIRAUD	BERARD	VILLARD
COLLET	DURAND	SAMBUC	TIXIER
BOYER	PIC	BORDIER	FABRE
BARRAL	PAVIOT	COURMONT (P.)	REGAUD
MOREAU			

M. BEAUDUN, Secrétaire.

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

MM. CAZENEUVE, président; HUGOUNENQ, assesseur;
MM. MOREAU, agrégé et CAUSSE, chargé de cours.

La Faculté de Médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les Dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

M. CAZENEUVE

Professeur de chimie organique et de toxicologie à la Faculté de médecine
et de pharmacie de Lyon.

*Hommage de ma profonde reconnaissance
et de mes sentiments très respectueux.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

Les nombreuses séances de travaux pratiques de chimie que nous avons surveillées depuis quatorze ans, comme chef de ces travaux, à l'École de Médecine et de Pharmacie de Besançon, nous ont fait souvent penser aux propriétés chimiques des sulfures. C'est ainsi que nous avons été amené à les étudier et à chercher quelque chose de nouveau dans cette famille de composés.

Ce n'est pas sans appréhension que nous avons commencé cette étude ; mais, soutenu par l'espérance que fait naître cette parole d'un grand chimiste « que dans le vaste champ de la chimie il y a toujours à glaner », nous nous sommes mis résolument à la peine et présentons aujourd'hui, sous le titre de : *Contribution à l'étude des sulfosels*, les résultats de nos laborieuses recherches.

C'est Berzélius, le grand chimiste suédois, qui a créé ce nouveau genre de sels. Il en a préparé et étudié un grand nombre. D'autres chimistes se sont aussi occupés de ces composés ; nous n'oublierons pas de les citer lorsque l'occasion se présentera.

Dans son traité de chimie, seconde édition française, t. III, page 24, Berzélius décrit ainsi plusieurs méthodes pour préparer les sulfosels :

1° On dissout un oxyssel dans une très petite quantité d'eau et on fait arriver dans la dissolution un courant de gaz sulfhydrique jusqu'à ce que tout l'oxyssel soit décomposé ; ou bien on mêle cet oxyssel avec du sulfure ammonique et l'on chasse par distillation l'ammoniaque mise en liberté et le sulfhydrate en excès. Dans cette opération, l'oxyssel est transformé en sulfosel, l'hydrogène du gaz sulfhydrique produisant de l'eau avec l'oxygène de l'oxyssel. Mais, elle n'est applicable qu'aux sels des acides métalliques et elle ne réussit pas avec les nitrates, les carbonates ou les phosphates.

2° On prend, par exemple, une solution aqueuse de sulfure de potassium ; on y ajoute un sulfure métallique électronégatif qui se dissout dans la liqueur jusqu'à ce que le sulfure de potassium soit saturé. On se sert ensuite de ce sel pour opérer des doubles décompositions avec des oxyssels, c'est-à-dire, pour convertir en sulfosel le radical d'une autre base combinée avec les oxacides.

3° On mêle du sulfhydrate potassique, dissous dans l'eau, avec le sulfure électronégatif en poudre ; celui-ci se dissout, chasse le gaz sulfhydrique avec effervescence, absolument de même que quand le gaz carbonique est déplacé par un acide plus fort..

4° On fait dissoudre le sulfure métallique dans de la potasse caustique ; le métal du sulfure s'oxyde aux dépens de l'alcali et se convertit en acide dont la

combinaison avec une partie de la potasse forme un oxysel. Le potassium réduit s'unit au soufre qui s'est séparé du métal électronégatif et produit du sulfure de potassium, lequel entre en combinaison avec la portion non décomposée du sulfure électronégatif et forme avec lui un sulfosel. Ainsi, le sulfure arsénieux se dissout très facilement dans la potasse caustique. Une partie du sulfure se décompose, son arsenic s'oxyde aux dépens de la potasse et produit de l'acide arsénieux ; et le soufre que l'arsenic abandonne se combine avec le métal de la potasse pour former du sulfure de potassium. La dissolution que l'on obtient ainsi renferme toujours un oxysel mélangé avec un sulfosel.

Dans l'exemple ci-dessus, l'oxysel est de l'arsénite de potassium ; il est à remarquer que c'est toujours le métal électronégatif, et non le soufre, qui, dans cette circonstance, sert de radical à l'acide de l'oxysel.

Les sulfures aurique, platinique, iridique, font exception à cette règle.

5° Quand on mêle du sulfhydrate potassique dissous dans l'eau avec un acide métallique, ce dernier se transforme aux dépens du gaz sulfhydrique en un sulfure métallique, qui se combine avec le sulfure de potassium. Mais comme le gaz sulfhydrique ne peut pas produire, par l'oxydation de son hydrogène aux dépens de l'acide métallique, une quantité de sulfure électro-négatif suffisante pour saturer le sulfure de potassium, une partie de ce dernier est décomposée ; son potassium passe à l'état de potasse, aux dépens de l'acide métallique, tandis que le métal électro-

négalif échange son oxygène contre le soufre du potassium. La potasse ainsi formée se combine avec une partie de l'acide métallique et donne naissance à un sel ; de sorte qu'il est très rare de la rencontrer à l'état de liberté dans la liqueur. Ainsi dans ce cas, il se forme également un oxysel en même temps qu'un sulfosel. Si l'on fait l'expérience avec du sulfhydrate ammonique et avec de l'acide arsénieux ou de l'hydrate stannique, on s'aperçoit de la mise en liberté de l'alcali, car l'affinité de l'ammoniaque pour l'oxyde stannique ou pour l'acide arsénieux est trop faible pour qu'il en résulte un sel ; aussi la liqueur exhale-t-elle une forte odeur d'ammoniaque.

Cette méthode a reçu une application importante en chimie analytique.

6° Enfin, on peut encore obtenir ces combinaisons par la voie sèche en mêlant, par exemple, le sulfure métallique électronégatif, en proportion convenable, avec du carbonate potassique et chauffant le mélange dans un creuset couvert. L'acide carbonique est chassé, et l'alcali réagit sur le sulfure comme par la voie humide, c'est-à-dire qu'il échange une partie de son oxygène contre du soufre et produit un mélange fondu d'un oxysel de potasse et d'acide métallique avec un sulfosel résultant de la combinaison du sulfure de potassium avec le sulfure métallique. Dans la plupart des cas, on peut séparer ces deux sels l'un de l'autre par voie de dissolution et de cristallisation.

Après avoir ainsi exposé magistralement les méthodes qu'il a employées avec succès, les avoir expli-

quées suivant la théorie dualistique qui lui était si chère, le grand maître suédois les fait suivre d'un aperçu explicatif d'ensemble que nous jugeons bon de reproduire.

Les sulfosels préparés par le deuxième et le troisième procédé donnent, par le mélange de leurs solutions aqueuses avec un acide, du gaz sulfhydrique qui se dégage avec effervescence et du sulfure métallique qui se précipite. Il est probable que dans un grand nombre de cas cette décomposition peut s'opérer de telle manière que le gaz sulfhydrique et le sulfure métallique restent combinés au moins pendant quelque temps et forment un acide double, semblable à celui qui résulte de la combinaison du sulfure de carbone avec le gaz sulfhydrique ; mais c'est un point qui n'a pas encore été suffisamment examiné.

Les sulfosels, préparés d'après la quatrième, la cinquième et la sixième méthode, sont décomposés par les acides, de telle manière que le sulfure métallique électro-négatif se précipite sans dégagement de gaz sulfhydrique, absolument comme s'il avait été dissous dans l'alcali sans décomposition et qu'il n'eût été précipité que par la saturation de l'alcali. Cela tient à ce que le gaz, qui devrait se former par l'oxydation du sulfure de potassium aux dépens de l'eau, ou ne prend pas naissance, ou est décomposé au moment même de sa formation, parce que le potassium s'empare de l'oxygène de l'acide métallique et rend le soufre à son radical. Cependant, il est souvent facile de constater la présence du sel à acide

métallique, dans la liqueur, en mêlant la dissolution, par exemple, avec de l'hydrate cuivrique : le potassium du sulfosel s'oxyde aux dépens de l'oxyde cuivrique, et il se précipite un sulfosel ayant du sulfure cuivrique pour base. On trouve alors l'acide métallique en dissolution dans la liqueur alcaline que l'on peut séparer, par la filtration du sulfosel cuivrique insoluble.

Depuis ces grands travaux de Berzélius, d'autres méthodes ont été employées pour obtenir des sulfosels. Dans le traité de chimie de PELOUZE et FRÉMY, t. III, p. 46, nous trouvons le procédé suivant : on obtient des sulfosels, en chauffant jusqu'au rouge un mélange de sulfate avec le cinquième de son poids de charbon et trois fois son poids de carbonate alcalin.

C'est ainsi qu'avec un mélange de sulfate de manganèse et de sulfate alcalin, on obtient une masse qui, traitée par l'eau, après refroidissement, laisse un résidu cristallin, d'un rouge foncé, qui constitue le sulfure double de manganèse et de potassium ou de sodium.

Le chimiste allemand R. SCHNEIDER, qui a préparé et étudié beaucoup de sulfosels, s'est servi de la méthode suivante. Il fait un mélange de :

Poudre métallique.	4
Carbonate alcalin sec.	6
Soufre en fleur.	6

et l'introduit dans un creuset de porcelaine qu'il porte au rouge. Après refroidissement, la masse,

reprise par l'eau, cède sulfures et hyposulfite alcalins. On obtient comme résidu le sulfosel cherché, généralement cristallisé.

K. PREISS a employé une méthode analogue qui ne diffère de la précédente que par les proportions. Il fait un mélange de :

Poudre métallique.	1
Carbonate alcalin sec.	5
Soufre en fleur.	5

l'introduit dans un creuset de porcelaine, et le porte au rouge vif qu'il maintient pendant une heure. La masse refroidie, reprise par l'eau, abandonne le sulfosel cristallisé.

DITTE, dans l'*Encyclopédie chimique*, t. III, métaux, 11^e cahier, page 190, décrit le procédé suivant :

On peut préparer les sulfosels en dissolvant le métal dans une solution de monosulfure alcalin, additionnée de soufre en fleur. Voici ce qu'il dit pour les sulfosels d'étain : « A cet effet, on dissout d'abord la fleur de soufre dans le monosulfure alcalin ; puis on ajoute de l'étain, en lames minces, à la liqueur bouillante en le maintenant en léger excès ; le métal se dissout peu à peu, la liqueur rouge se décolore, et, au bout d'un certain temps, l'étain qui reste se recouvre d'une couche noire de protosulfure. La réaction est terminée. La liqueur filtrée est une solution de sulfostannate alcalin. »

DITTE, qui a étudié et préparé plusieurs sulfosels, a employé d'autres procédés que nous rapporterons quand l'occasion se présentera.

On obtient également un sulfosel, en faisant passer des vapeurs de sulfure de carbone sur un oxyse à acide métallique.

Méthode de l'auteur. — La méthode que nous allons décrire nous a été suggérée par la réaction suivante :

Si, dans un tube à essais, on chauffe une solution de sulfocarbonate alcalin, et qu'on l'additionne de sulfure stannique, il se produit une effervescence ; du sulfure de carbone se dégage, brûle à l'extrémité du tube et le sulfure d'étain se dissout. La réaction se continue jusqu'à décomposition totale du sulfocarbonate alcalin.

La réaction peut s'expliquer ainsi : le sulfure stannique, agissant comme sulfure acide, décompose le sulfocarbonate ; le sulfure de carbone se dégage et le sulfure alcalin naissant, sulfure basique, se combine avec le sulfure stannique pour former un sulfosel. Nous avons généralisé cette réaction et en avons déduit la méthode suivante pour préparer des sulfosels.

1° On obtient des sulfosels, par voie humide, en dissolvant les sulfures dans les solutions de sulfocarbonates alcalins ;

2° On obtient des sulfosels, par voie sèche, en fondant ensemble, au rouge, dans un creuset de porcelaine, un sulfocarbonate alcalin sec avec un sulfure métallique sec ;

3° On obtient des sulfosels, par voie sèche, en fondant ensemble, au rouge, un sulfocarbonate alcalin sec et un sulfocarbonate métallique sec.

Voilà la méthode que nous avons employée pour préparer des sulfosels.

Il fallait tout d'abord des sulfocarbonates purs et sous une forme convenable à la réaction. C'est par ce point que nous avons commencé.

L'exposé de notre travail comprend quatre parties :

- 1° Obtention des sulfocarbonates ;
 - 2° Préparation de sulfosels par voie humide ;
 - 3° Préparation de sulfosels, par voie sèche, à l'aide de sulfures métalliques ;
 - 4° Préparation de sulfosels, par voie sèche, à l'aide de sulfocarbonates métalliques.
-

CHAPITRE I

ulfocarbonates.

Sulfocarbonate de potassium, $\text{CS}^3\text{K}^2, \text{H}^2\text{O}$.

Le sulfocarbonate de potassium a été préparé en traitant le monosulfure de potassium par le sulfure de carbone.

Pour obtenir une quantité considérable de gaz sulfhydrique, nous avons utilisé le dispositif suivant qui nous a donné d'excellents résultats en ce sens que le dégagement du gaz sulfhydrique est très régulier et ne nécessite pas une surveillance continue.

Nous prenons une bonbonne de 50 à 60 litres et introduisons 25 à 30 litres d'eau et 10 kil. de sulfure de fer artificiel ; on ferme la bonbonne par un bouchon portant un tube à entonnoir et un tube abducteur qui sera relié à un flacon laveur. On met l'appareil en marche en versant dans la bonbonne, par le tube entonnoir, 1 litre d'acide sulfurique. La réaction

commence aussitôt et se continue régulièrement. Avec le gaz lavé, nous saturons 500 grammes de potasse à l'alcool, dissous dans 1.500 c. c. d'eau distillée. Il suffit de visiter l'appareil d'heure en heure pour assurer son bon fonctionnement.

La solution de sulfure acide de potassium ainsi obtenue est additionnée d'une solution de 510 grammes de potasse à l'alcool, dissoute dans 700 c. c. d'eau distillée. On agite et introduit le tout dans un flacon de 5 litres renfermant 1 litre de sulfure de carbone. On ferme hermétiquement le flacon, agite et abandonne le tout à une température voisine de 30°. La combinaison du monosulfure de potassium et du sulfure de carbone ne tarde pas à commencer ; la liqueur se colore en jaune rougeâtre, puis en rouge de plus en plus intense. On agite de temps en temps pour mélanger les liquides et faciliter la combinaison. Au bout de trois ou quatre jours la réaction est terminée. Pendant le cours de la réaction la liqueur alcaline augmente de densité ; celle-ci devient supérieure à celle du sulfure de carbone ; à ce moment, le sulfure de carbone qui était à la partie inférieure du flacon passe à la partie supérieure. Ce changement favorise la réaction.

Purification. — La solution de sulfocarbonate de potassium, séparée de l'excès de sulfure de carbone, à l'aide d'un entonnoir à décantation, devrait être pure, si l'on en juge par les soins dont on a entouré sa préparation. Pour en être certain, nous l'avons traitée comme il suit :

On sait que le sulfocarbonate de potassium est à peu près insoluble dans l'alcool fort qu'il colore cependant en jaune. Nous avons mis à profit cette propriété pour enlever à la solution ci-dessus sulfures ou excès de potasse qu'elle pouvait renfermer. A cet effet, la solution de sulfocarbonate de potassium a été additionnée d'un litre d'alcool à 95°. On agite et laisse reposer. On renouvelle plusieurs fois cette opération, décante l'alcool et obtient une solution pure de sulfocarbonate potassique.

Propriétés. — La solution de sulfocarbonate potassique, concentrée au bain-marie, cristallise par refroidissement en donnant des prismes ou des tables rhomboïdales. Ces cristaux sont très déliquescents. Abandonnés à l'air, ils ne tardent pas à tomber en déliquescence. Placés dans le vide sec, à la température ordinaire, ils perdent leur eau de cristallisation, leur forme cristalline et donnent une masse jaune orange.

Lorsqu'on évapore une solution de sulfocarbonate potassique, le liquide abandonne des vapeurs aqueuses abondantes jusqu'à 140°. A cette température, une ébullition écumeuse se produit ; la température reste constante pendant un temps assez long et il faut couper la masse, avec une spatule en bois, pour l'empêcher de déborder. C'est la fusion aqueuse. Une goutte du liquide, versée sur une plaque froide, se solidifie immédiatement ; ce qui n'a pas lieu à une température inférieure à 140°. La masse s'épaissit de plus en plus ; les vapeurs aqueuses,

moins abondantes, s'échappent par intervalles ; la température s'élève et s'arrête de nouveau vers 155°. Le dégagement de vapeur d'eau cesse et la masse se solidifie ; chaude encore, elle est d'un rouge foncé brun, présente une cassure brillante d'apparence cristalline ; refroidie, elle est d'un rouge orange.

C'est le sulfocarbonate de potassium déshydraté, sec, forme très commode pour les réactions nombreuses auxquelles nous l'avons soumis.

Le sulfocarbonate de potassium sec, chauffé, fond vers 230°, donne un liquide rouge qui se décompose vers 260°. A une plus haute température, il brûle sans incandescence. Si à ce moment on le projette sur le sol, il rejaillit en fines gouttelettes incandescentes.

Eau de cristallisation. — Des cristaux de sulfocarbonate potassique, bien essuyés entre des doubles de papier filtre, ont été, aussi rapidement que possible, pesés entre deux verres de montre tarés, puis introduits dans une étuve et maintenus à la température de 100° jusqu'à poids constant. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Poids de la matière avant déshydratation.	0 gr. 768
— — après déshydratation.	0 gr. 6985
Perte en H ² O	0 gr. 0695

D'où l'on déduit :

$$\text{Eau p. 100} = 9 \text{ gr. 049.}$$

Résultat qui fait attribuer au sulfocarbonate de potassium la formule $\text{CS}^3\text{K}^2, \text{H}^2\text{O}$:

Sulfocarbonate de sodium, $\text{CS}^3\text{Na}^2, 5 \text{H}^2\text{O}$.

Le sulfocarbonate de sodium pur a été préparé de la même manière que celui de potassium. Le monosulfure de sodium employé à cet effet a été préparé à l'aide de la soude à l'alcool.

La solution de monosulfure de sodium pur, introduite dans un grand flacon, a été additionnée d'un grand excès de sulfure de carbone pur. Le tout a été abandonné à une température de 30° . La combinaison ne tarde pas à commencer. On la favorise en agitant les liquides de temps en temps. La réaction est terminée au bout de quatre à cinq jours. On décante pour séparer l'excès de sulfure de carbone; la solution de sulfocarbonate de sodium est d'un beau rouge groseille intense.

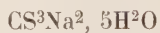
Propriétés. — Berzélius présente le sulfocarbonate de sodium comme soluble dans l'alcool. Or, nous avons constaté que si l'on agite une solution de sulfocarbonate de sodium, de densité égale à celle du sulfure de carbone, avec son volume d'alcool à 95° , le volume de la solution sulfocarbonique diminue de 3 p. 100 et l'alcool se colore en jaune. Cette observation montre que le sulfocarbonate de sodium, en solution suffisamment concentrée, est peu soluble dans l'alcool à 95° . Nous avons mis à profit cette remarque pour purifier le sulfocarbonate de sodium comme le sulfocarbonate de potassium.

La solution de sulfocarbonate sodique, concentrée au bain-marie jusqu'à pellicule, cristallise facilement en donnant de longs prismes rhomboïdaux, associés en faisceaux, ou de larges lames rhomboïdales superposées en escalier. Ces cristaux d'un rouge groseille sont très déliquescents. Soumis à l'action du vide sec, ils se déshydratent, perdent leur forme cristalline et donnent une masse jaune citron. Chauffés, ils fondent à 138°. La masse liquide se boursoufle, perd son eau de cristallisation, devient de plus en plus pâteuse et se solidifie vers 200°. Ce n'est que vers cette température que l'émission de vapeur d'eau a totalement cessé. On obtient une masse rouge orange, granuleuse, qui se liquéfie vers 230° en donnant un liquide d'un rouge intense.

Eau de cristallisation. — Des cristaux de sulfocarbonate de sodium, bien essuyés entre des doubles de papier-filtre, ont été rapidement pesés entre deux verres de montre tarés, portés à l'étuve et chauffés à 120° jusqu'à poids constant. L'expérience a donné les résultats suivants :

Matière hydratée.	0 gr. 634
Matière déshydratée.	0 gr. 443
Perte en H ² O.	0 gr. 241

D'où l'on déduit que les cristaux de sulfocarbonate de sodium renferment 36,85 p. 100 d'eau et que l'on peut représenter ce sel par la formule :



Sulfocarbonate de lithium, CS³Li².

Le sulfocarbonate de lithium a été préparé en faisant agir le sulfure de carbone sur le monosulfure de lithium. Nous avons pensé obtenir facilement ce monosulfure par la réduction du sulfate de lithium à l'aide du charbon; les résultats obtenus n'ont pas répondu à nos espérances. Les solutions de monosulfure étaient presque toujours colorées en vert intense par des traces de fer. Aussi avons-nous abandonné ce mode de préparation pour celui de l'action du gaz sulfhydrique sur une solution concentrée de lithine. La solution de monosulfure de lithium, additionnée d'un excès de sulfure de carbone, a été abandonnée pendant trois semaines à une température voisine de 30°. La solution de monosulfure de lithium étant moins concentrée que celles correspondantes de potassium et de sodium, la combinaison du sulfure de lithium est plus lente. La réaction terminée, on a une solution de sulfocarbonate de lithium de couleur rouge groseille aussi intense que pour les sulfocarbonates potassique et sodique.

Propriétés. — Le sulfocarbonate de lithium est très soluble dans l'eau et dans l'alcool à 95°. Sa solution, concentrée dans le vide sec, donne successivement une masse sirupeuse, de consistance mielleuse, couleur rouge orange. Une goutte de ce liquide sirupeux, examinée au microscope, présente un feutrage épais de fines et longues aiguilles. Si l'on continue la

concentration de la masse, on obtient, au bout de deux ou trois jours, des amas cristallins volumineux, formés de lames prismatiques superposées en retrait; on peut également observer des prismes à six pans, nettement délimités, et terminés par des sommets pyramidaux. Ces amas cristallins sont très friables; les lames cristallisées se séparent à la moindre pression. Tous ces cristaux, de couleur groseille, sont très déliquescents et très solubles dans l'eau et l'alcool. En raison de leur déliquescence, ces cristaux sont très difficiles à essuyer au papier filtre; cette difficulté nous a empêché de faire une détermination exacte de leur eau de cristallisation. Desséchés dans le vide sec, ils donnent une masse jaune orange, à cassure cristalline, très avide d'eau; une rapide manipulation à l'air la rend humide.

Le sulfocarbonate de lithium est beaucoup plus altérable que ceux de potassium et de sodium. Chauffé vers 60°, il se décompose en dégageant du sulfure de carbone.

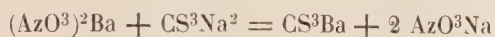
Sulfocarbonate de baryum, CS³Ba.

Nous avons obtenu ce sel par deux procédés:

1° Par l'action du sulfure de carbone sur une solution de sulfure de baryum à une température moyenne de 30°. La réaction est lente; au bout de plusieurs jours on obtient un précipité jaune citron et une solution jaune orange. Cette solution, évaporée dans le vide, laisse déposer deux sortes de cristaux:

des cristaux rouges de tétrasulfure de baryum, puis des cristaux jaunes de sulfocarbonate de baryum, petits prismes rhomboïdaux, tronqués, figurant de petits tonnelets. Ces cristaux ne sont pas déliquescents.

2° Par double décomposition. Une solution de nitrate de baryum, additionnée d'une solution de sulfocarbonate de sodium pur, donne un précipité jaune abondant de sulfocarbonate de baryum, suivant la relation :



On filtre pour séparer le précipité, le lave pour entraîner le nitrate de sodium et le sèche. On obtient une belle poudre jaune citron, inaltérable à l'air, peu soluble dans l'eau froide.

Les bons résultats obtenus dans la préparation du sulfocarbonate de baryum par précipitation nous ont conduit à essayer le même procédé pour les sulfocarbonates de calcium et de strontium. On obtient encore un rendement notable pour le sulfocarbonate de calcium, mais il est à peu près nul pour celui de strontium. Cela tient à ce que ces deux sels sont beaucoup plus solubles que le sulfocarbonate de baryum.

A l'origine de ce travail, nous avons pensé pouvoir présenter les sulfosels obtenus par l'action des sulfocarbonates alcalins et alcalino-terreux sur les sulfures métalliques. Mais après quelque temps de recherches nous avons vu notre horizon s'agrandir considérablement et devant la grandeur de la tâche

entreprise, nous nous sommes limité momentanément aux sulfosels obtenus à l'aide des sulfocarbonates de potassium et de sodium. De plus, comme l'obtention de certains sulfures métalliques purs, par voie humide, est très difficile sinon impossible, vu leur oxydation partielle pendant leur dessiccation, nous les avons remplacés par les sulfocarbonates correspondants.

Voici ces sulfocarbonates :

Sulfocarbonate d'argent, CS³Ag.

Le sulfocarbonate d'argent a été obtenu en précipitant une solution de nitrate d'argent par le sulfocarbonate de sodium. Le précipité est noir grisâtre. Lavé, il communique une odeur de sulfure de carbone aux eaux de lavage ; desséché et chauffé, il abandonne des vapeurs de soufre qui se subliment ; il n'y a pas de vapeurs de sulfure de carbone. Il laisse un résidu noir, dense et dur.

Sulfocarbonate de plomb, CS³Pb.

Lorsqu'on verse une solution de sulfocarbonate de sodium dans une solution neutre de sel de plomb, on obtient un beau précipité rouge vermillon de sulfocarbonate de plomb. Un excès de sulfocarbonate alcalin colore la liqueur en rouge. Le précipité lavé, rapidement séché, reste rouge brun. Abandonné dans l'eau, il devient noir ; chauffé à distillation il abandonne du soufre et du sulfure de carbone.

Sulfocarbonate mercurique, CS³Hg.

Si l'on verse goutte à goutte une solution de sulfocarbonate alcalin dans une solution de chlorure mercurique, on obtient un précipité jaune brun. En continuant l'affusion du sel alcalin, le précipité brunit de plus en plus ; il est complètement noir quand le sel alcalin est en excès. Si l'on opère inversement en versant le chlorure mercurique dans le sulfocarbonate alcalin, le précipité qui se forme est jaune, mais devient immédiatement noir par agitation. Le précipité recueilli, lavé et desséché, puis chauffé à distillation, donne des vapeurs de soufre et de sulfure de carbone.

Sulfocarbonate de cuivre, CS³Cu.

Quand on ajoute une solution de sulfocarbonate de sodium à une solution de sulfate cuivrique, il se forme un précipité noir qui se sépare rapidement ; c'est du sulfocarbonate de cuivre. Lorsque le sel de cuivre est totalement précipité, l'addition d'un excès de sulfocarbonate alcalin colore la liqueur en rouge brun si intense qu'elle en paraît noire. Ce fait est dû à la solubilité du sulfocarbonate cuivrique dans le sulfocarbonate alcalin. Si l'on opère inversement en versant le sel cuivrique dans le sulfocarbonate alcalin, il se forme un précipité qui se dissout rapidement par agitation et la solution prend la teinte

rouge brun signalée ci-dessus. Le sulfocarbonate de cuivre séparé, lavé et séché, représente une poudre noire, légère, inaltérable à l'humidité. Chauffé, il donne des vapeurs de soufre, de sulfure de carbone et un résidu de sulfure cuivrique.

Sulfocarbonate de cadmium, CS³Cd.

Une solution de nitrate de cadmium, additionnée de sulfocarbonate alcalin, donne un précipité orange, pâle, de sulfocarbonate de cadmium; la liqueur se colore en jaune orange, grâce à la solubilité du sulfocarbonate métallique. Le précipité, séparé et lavé, se décompose partiellement dans cette opération et abandonne du sulfure de carbone que l'on perçoit dans les eaux de lavage.

Sulfocarbonate ferreux, CS³Fe.

Une solution du sulfate ferreux pur, additionnée de sulfocarbonate alcalin, donne un précipité noir; un excès de sel alcalin brunit la liqueur qui paraît noire comme de l'encre.

Le précipité de sulfocarbonate ferreux, séparé par filtration, est lavé puis desséché. Pendant la dessiccation, il se colore superficiellement en jaune brun; cette coloration envahit d'autant plus la masse que la dessiccation est plus lente. Finalement, on obtient une poudre brune, inaltérable à l'air humide, parsemée de points jaunes.

Sulfocarbonate ferrique.

Une solution de perchlorure de fer pur et neutre, additionnée de sulfocarbonate alcalin, donne un précipité brun foncé, qui se rassemble en grumeaux. Si l'on ne verse pas un excès de sulfocarbonate alcalin, au bout de douze heures, l'abondant précipité obtenu a presque totalement disparu. Il s'est produit une réduction énergique qui a donné du soufre précipité, de volumineux cristaux de soufre octaédrique; un précipité noir persiste en petite quantité et la liqueur ne renferme que du chlorure ferreux. Si l'on a soin d'ajouter un excès de sulfocarbonate alcalin, la réduction ne se manifeste plus de même; le précipité de sulfocarbonate ferrique obtenu séparé par filtration, lavé, abandonne aux eaux de lavage d'abondantes gouttelettes de sulfure de carbone. Ce fait indique la transformation probable du sel ferrique en sel ferreux. On obtient un précipité noir qui, par dessiccation, prend une teinte jaune brun, plus ou moins accentuée, et qui n'est autre que du sulfocarbonate ferreux.

Sulfocarbonate de manganèse, CS^3Mn .

Si l'on verse du sulfocarbonate sodique dans une solution de sel manganoux, elle se colore en jaune sans précipité. En continuant l'addition du sel alcalin, la coloration devient jaune rougeâtre, la liqueur

se trouble et le précipité de sulfocarbonate manganoux apparaît. Recueilli sur un filtre, le précipité de sulfocarbonate manganoux est couleur rose clair. Lavé et séché, il devient jaune brun.

Sulfocarbonate de nickel, CS³Ni.

Une solution de sulfocarbonate alcalin, versée dans une solution de sel de nickel, donne un précipité de sulfocarbonate de nickel. Le sulfosel alcalin en excès, colore la liqueur surnageante en rouge qui devient d'une telle intensité qu'elle en paraît noire. Cette couleur rouge provient de la solubilité du sulfocarbonate de nickel dans le sulfocarbonate alcalin.

Si l'on opère inversement, versant la solution de sel de nickel dans le sulfocarbonate alcalin, on ne produit pas de précipité et la liqueur se colore en rouge intense.

Le précipité de sulfocarbonate de nickel, recueilli sur un filtre, est lavé et séché ; il est d'un noir grisâtre, inaltérable à l'air.

Sulfocarbonate de cobalt, CS³Co.

En versant une solution de sulfocarbonate alcalin dans une solution de sel de cobalt, on produit un précipité noir de sulfocarbonate de cobalt. Lorsque le sulfosel alcalin est en excès, la liqueur devient vert olive ; si l'excès de sel alcalin est faible, la liqueur se sépare du précipité, s'éclaircit et devient

transparente au bout de quelques jours ; si l'excès du sel alcalin est considérable, la couleur vert olive et l'opacité se conservent pendant très longtemps. Le précipité recueilli, lavé, desséché, reste noir et se conserve sans altération. Chauffé à l'air, vers 150° , il prend feu et brûle comme de la poudre.

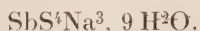
Sulfocarbonate de zinc, CS^3Zn .

Ce sel s'obtient en précipitant une solution de sulfate de zinc par un sulfocarbonate alcalin. Le précipité est jaune, soluble dans un excès de précipitant. Recueilli et lavé, il est d'un blanc jaunâtre ; en desséchant, il prend un aspect et une consistance de beurre. La masse se rétracte, se fendille et devient dure ; pulvérisée, elle est d'un blanc grisâtre. Chauffée à distillation, elle donne du sulfure de carbone et du sulfure de zinc.

CHAPITRE II

Sulfosels obtenus par l'action des sulfocarbonates alcalins sur les sulfures.

Sulfoantimoniate de sodium ou sel de Schlippe



Ce sel, qui a eu une certaine importance, ainsi qu'en témoigne le nombre des chimistes qui l'ont étudié, peut s'obtenir par voie sèche et par voie humide.

1° *Voie sèche.* — a) Schlippe le préparait en fondant ensemble :

Sulfure d'antimoine	4
Sulfate de sodium anhydre.	8
Charbon en poudre	2

puis il faisait bouillir la masse obtenue avec de l'eau et une partie de soufre en fleur. La liqueur filtrée, concentrée au besoin, donnait des cristaux de sulfoantimoniate de sodium.

b) Pour obtenir ce sel, le Codex prescrit l'opération suivante : on mélange intimement :

Sulfure d'antimoine pur.	40
Soufre sublimé.	140
Carbonate de sodium sec.	240
Charbon végétal.	30

On fond le mélange au creuset et on coule le produit sur un carreau en faïence. La masse, grossièrement pulvérisée, est épuisée par le moins d'eau possible. La solution filtrée, au besoin concentrée, fournit des tétraèdres incolores ou faiblement colorés en jaune.

2° *Voie humide.* — Selon Berzélius, le sulfoantimoniate de sodium se prépare avantageusement en mêlant avec de l'eau :

Sulfure d'antimoine.	18
Carbonate de sodium anhydre.	12
Chaux caustique	13
Soufre sublimé	3,25

On enferme le tout dans un flacon qu'on bouche et agite fréquemment. Au bout de vingt-quatre heures, on filtre et concentre pour faire cristalliser.

Cette méthode a été également employée par Mitscherlich et par Mohr.

Mitscherlich faisait digérer ensemble avec de l'eau :

Carbonate de sodium cristallisé	65
Chaux vive	26
Sulfure d'antimoine.	26
Soufre sublimé.	6,5

Mohr prenait les quantités suivantes :

Carbonate de sodium cristallisé	9
Chaux vive	2
Sulfure d'antimoine.	2
Soufre sublimé.	1

M. Léon Prunier qui, récemment, s'est occupé de la préparation de ce sel, dit qu'on peut l'obtenir en faisant bouillir le sulfure d'antimoine ou mieux le kermès avec du trisulfure ou du polysulfure de sodium. On procède comme il suit :

On fond le sulfure d'antimoine avec son poids de soufre, ce qui donne un produit foncé où domine le pentasulfure. La masse refroidie est pulvérisée et traitée à l'ébullition par 2 parties de monosulfure de sodium cristallisé, dissous dans 15 parties d'eau. On opère dans un ballon afin d'éviter l'action de l'air pendant la durée de l'ébullition. Lorsque le pentasulfure est dissous, on filtre pour séparer un oxysulfure noir insoluble, on concentre la liqueur claire à moitié; en refroidissant, elle donne une abondante cristallisation de sel de Schlippe. Le rendement, dit-il, est sensiblement théorique.

NOUVELLES MÉTHODES

1° *Voie humide.* — 250 centimètres cubes d'une solution de sulfocarbonate de sodium, de densité 1,35, sont chauffés dans une capsule de porcelaine; on les additionne de pentasulfure d'antimoine par petites portions. Une effervescence se produit et du

sulfure de carbone se dégage. On continue d'ajouter le pentasulfure jusqu'à cessation d'effervescence. Si le pentasulfure est pur, on obtient une liqueur claire qui, en refroidissant, donne de volumineux tétraèdres.

2° *Voie sèche.* — On fond, au rouge, dans un creuset de porcelaine, le mélange suivant :

Sulfure d'antimoine pulvérisé pur . . .	30
Soufre en fleur.	40
Sulfocarbonate de sodium sec	60

On laisse refroidir, concasse la masse et la dissout dans 120 grammes d'eau. On filtre la liqueur bouillante et laisse refroidir. Elle donne une abondante cristallisation de sel de Schlippe.

Cette méthode est excellente à cause de sa rapidité, de sa facilité et de son rendement.

Propriétés. — Le sulfoantimoniato de sodium se présente en gros cristaux tétraédriques, incolores ou faiblement colorés en jaune, à réaction alcaline, à saveur piquante saline, laissant un arrière-goût hépatico-métallique. Abandonnés à l'air humide, ils se recouvrent d'un enduit rouge formé de sulfures de sodium et d'antimoine. Ils renferment neuf molécules d'eau de cristallisation ; Schlippe leur en avait attribué dix. Nous avons vérifié que cette quantité d'eau de cristallisation était bien égale à neuf molécules d'eau d'hydratation.

Ils sont très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool ; cette propriété a été mise à profit pour les

conserver inaltérés. Les solutions aqueuses s'altèrent comme les cristaux.

Si l'on chauffe les cristaux du sel de Schlippe à l'abri de l'air, ils fondent dans leur eau de cristallisation, deviennent anhydres et subissent la fusion ignée sans décomposition.

Les acides minéraux, les acides organiques décomposent les solutions de sulfoantimoniate de sodium et précipitent du pentasulfure d'antimoine.

L'acide lactique ne donne tout d'abord qu'une coloration rouge et le phénol ne les altère pas.

Sulfoantimoniate de potassium, $\text{SbS}^4\text{K}^3, 9 \text{H}^2\text{O}$.

Berzélius préparait ce sel en triturant ensemble :

Sulfure d'antimoine	48
Carbonate de potassium	20,5
Chaux caustique.	13
Soufre en fleur	43,25

Le mélange était additionné d'eau, introduit dans un flacon qu'on fermait et conservé pendant vingt-quatre heures en agitant fréquemment. Au bout de ce temps on filtre, concentre la liqueur et l'abandonne à la cristallisation dans un dessiccateur.

Nous avons obtenu ce sel :

1° *Par voie humide*. — On dissout à chaud du pentasulfure d'antimoine dans une solution de sulfocarbonate de potassium de densité 1,26. La réaction se

fait avec effervescence et dégagement de sulfure de carbone. On continue l'addition de pentasulfure jusqu'à cessation d'effervescence.

La liqueur obtenue, très hygrométrique, est placée dans le vide sec ; en se concentrant, elle abandonne du sulfure d'antimoine qu'on élimine par filtration. La liqueur concentrée finit par cristalliser.

2° *Voie sèche.* — On fond ensemble dans un creuset de porcelaine, à une température inférieure au rouge sombre, un mélange de :

Sulfure d'antimoine.	30
Soufre en fleur.	10
Sulfocarbonate de potassium sec. . . .	80

Le creuset refroidi, la masse est dissoute dans l'eau. La solution filtrée est concentrée dans le vide sec et amenée à cristallisation.

Les cristaux obtenus sont jaunes, prismatiques, très déliquescents et très altérables à l'air ; ils se recouvrent rapidement d'un enduit brun de sulfure d'antimoine.

Si le creuset a été chauffé au rouge, la masse déflagre sous l'influence de l'humidité et détone si on l'arrose avec quelques gouttes d'eau. Elle renferme le composé détonant connu sous le nom de charbon de Sérullas.

Sulfarséniate trisodique, AsS^4Na_3 , $8 \text{H}^2\text{O}$.

Le sulfarséniate trisodique a été obtenu en précipitant par l'alcool le sulfarséniate neutre de sodium.

On l'a également obtenu en additionnant la solution du même sel de sulfhydrate sodique.

Nous le préparons facilement en fondant dans un creuset de porcelaine :

Sulfure jaune d'arsenic.	20
Soufre en fleur.	40
Sulfocarbonate de sodium sec	60

La masse refroidie, rougeâtre, présente un aspect cristallisé. On la concasse et la dissout dans 120 centimètres cubes d'eau bouillante. On filtre et abandonne au refroidissement. La liqueur donne une magnifique cristallisation de prismes rhomboédriques brillants, groupés en houppes et portant à leurs sommets une facette sur chacun des angles aigus. Les cristaux, séparés de l'eau-mère, sont légèrement jaunâtres, très brillants, inaltérables à l'air. Berzélius compare leur éclat à celui du diamant.

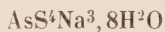
Ce sel fond dans son eau de cristallisation en donnant un liquide jaune qui se déshydrate peu à peu et perd du gaz sulfhydrique. Berzélius dit qu'il renferme 33 p. 100 ou 15 atomes d'eau de cristallisation. Nous avons procédé à une nouvelle détermination de cette eau de cristallisation et voici les résultats obtenus :

Verre de montre + matière. . .	44 gr. 237
Verre de montre.	40 gr. 968
Matière	0 gr. 289

Après déshydratation, nous avons eu :

Verre de montre + matière déshydratée. . .	44 gr. 156
Matière déshydratée	0 gr. 488
Perte de poids en H ² O.	0 gr. 401

Selon cette détermination, le sel renfermerait 34,948 pour cent d'eau et cristalliserait avec 8 molécules d'eau, de sorte que sa formule serait :



Les acides le décomposent en donnant un abondant précipité de sulfure jaune d'arsenic.

D'après BERZÉLIUS, ce sel est polymorphe; suivant les conditions de cristallisation, il peut présenter les formes cristallines suivantes :

1° A une température inférieure à 0°, avec une cristallisation lente, on obtient des octaèdres blancs, opaques, à base rhomboïdale ;

2° Dissous dans l'eau bouillante, il cristallise par refroidissement, en longs prismes à six pans, légèrement aplatis, avec deux angles aigus ;

3° Une cristallisation lente, par évaporation spontanée, donne des prismes tétraèdres, à base rhomboïdale, dont les sommets ont une facette sur chacun des angles aigus.

Sulfarséniate tripotassique, AsS⁴K³.

BERZÉLIUS obtenait ce sel en précipitant par l'alcool une solution de sulfarséniate neutre de potassium ; il obtenait ainsi un liquide oléagineux qui, abandonné à une douce chaleur, finissait par cristalliser.

Ce sel s'obtient plus facilement en fondant dans un

creuset de porcelaine, et portant au rouge, le mélange suivant :

Sulfure jaune d'arsenic.	20
Soufre en fleur.	10
Sulfocarbonate de potassium sec. . . .	55

La masse obtenue, jaune rougeâtre, grossièrement concassée, est dissoute dans 100 c.c. d'eau. La solution est colorée en brun par du charbon très ténu qui se sépare peu à peu. On filtre au bout de quelque temps ; on obtient une liqueur jaune que l'on abandonne à l'évaporation dans le vide sec. La liqueur devenue sirupeuse cristallise en donnant de fins prismes tétraédriques, déliquescents, très nets au microscope.

Sulfostannates de sodium et de potassium.

Ces sels ont été préparés :

1° En dissolvant du bisulfure d'étain dans un monosulfure alcalin et faisant cristalliser la dissolution ;

2° En dissolvant du sulfure stanneux dans un polysulfure alcalin ;

3° En faisant bouillir ensemble des poids déterminés de monosulfure alcalin, de soufre en fleur et d'étain en lames minces.

Nous avons obtenu ces sulfostannates alcalins :

1° En dissolvant du sulfure stannique dans les solutions de sulfocarbonates de sodium ou de potassium ;

2° En fondant ensemble, dans un creuset de porcelaine, sulfocarbonate alcalin sec et bisulfure d'étain.

Sulfostannate de sodium, SnS^3Na^2 , $8 \text{H}^2\text{O}$.

Le sulfostannate de sodium a été préparé facilement, en fondant ensemble, au creuset de porcelaine :

Bisulfure d'étain	54
Sulfocarbonate de sodium sec	47

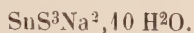
On porte au rouge et laisse refroidir ; la masse obtenue présente une structure cristalline ; on la concasse et la dissout dans l'eau bouillante. On filtre et obtient une solution colorée en brun. Elle cristallise facilement et donne deux sortes de cristaux :

a) De gros prismes, terminés au sommet par des facettes octaédriques et ayant une arête remplacée par une facette ; la détermination de leur eau de cristallisation a donné les résultats suivants :

Verre de montre + matière	3 gr. 942
Verre de montre	3 gr. 678
Matière	0 gr. 264
Perte en H^2O	0 gr. 4103

Si, d'après ce résultat, on calcule l'eau de cristallisation du sel SnS^3Na^2 , on trouve que la molécule de sulfostannate de sodium cristallise avec 10 molé-

cules d'eau et que la formule de cette sorte de cristaux est :



b) De grandes tables rhomboïdales, taillées en biseau sur les côtés, renfermant 8 molécules d'eau de cristallisation. La détermination de cette eau a donné les résultats suivants :

Verre de montre + matière . . .	44 gr. 682
Verre de montre	40 gr. 969
Matière	0 gr. 743
Perte en H ² O	0 gr. 286

D'après cette expérience, le calcul assigne au sel SnS^3Na^2 , 8 molécules d'eau, et sa formule serait :



Les cristaux de sulfostannate de sodium récemment préparés sont incolores, transparents, déliquescents, très solubles dans l'eau, et avec le temps, ils prennent une apparence laiteuse. Les acides décomposent les solutions de sulfostannate de sodium et donnent un abondant précipité de bisulfure d'étain.

Sulfostannate de potassium, $\text{SnS}^3\text{K}^2, 3 \text{ H}^2\text{O}$.

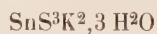
Ce sel a été obtenu en fondant ensemble au creuset de porcelaine :

Bisulfure d'étain.	54
Sulfocarbonate de potassium sec. . . .	56

On porte au rouge pendant une demi-heure et laisse refroidir. La masse obtenue, concassée, est dissoute dans l'eau bouillante. La solution filtrée est brune ; concentrée dans le vide sec, elle cristallise difficilement en donnant des cristaux déliquescents, profondément modifiés, paraissant appartenir au système rhomboédrique. Ils renferment trois molécules d'eau de cristallisation ainsi que le montre l'analyse suivante :

Verre de montre + matière.	4 gr. 073
Verre de montre.	3 gr. 678
Matière	0 gr. 395
Perte en H^2O	0 gr. 0616

Ce résultat fait attribuer au sel SnS^3K^2 la formule :



Le sulfostannate de potassium est très soluble dans l'eau ; les acides décomposent facilement ses solutions en donnant un précipité de sulfure stannique.

CHAPITRE III

Sulfomolybdate de potassium, MoS^4K^2 .

Tous les auteurs ne rapportent qu'un seul procédé pour obtenir ce sel. Il est dû à Berzélius qui conseille de procéder comme il suit :

On mêle du carbonate de potassium avec un peu plus de fleur de soufre qu'il n'en faut pour donner naissance à du persulfure de potassium ; on ajoute un peu de charbon en poudre pour décomposer le sulfate de potassium qui se forme en même temps et un grand excès de sulfure molybdique naturel, réduit en poudre. On introduit le tout dans un creuset de Hesse et recouvre le mélange avec du charbon en poudre. On place le creuset dans un fourneau et chauffe d'abord doucement pour qu'il se produise du persulfure de potassium, ce qui n'exige pas la température du rouge.

Lorsque l'on ne voit plus brûler de soufre à travers la jointure du creuset et du couvercle, on élève la température jusqu'au rouge et la maintient tant que les gaz qui se dégagent sentent l'anhydride sulfureux.

L'excès de soufre produit du sulfite molybdique qui chasse le soufre excédant du potassium, d'où résulte l'odeur d'anhydride sulfureux que répand la masse en fusion. On élève ensuite la température au rouge blanc et l'on continue ainsi pendant trois heures. La masse refroidie est noire, poreuse et non fondue ; elle s'échauffe légèrement avec l'eau et donne une dissolution d'un rouge foncé tout à fait opaque. On l'évapore à 40° dans un verre cylindrique et on l'amène à cristallisation.

NOUVEAU PROCÉDÉ

On obtient ce sel plus facilement et plus simplement comme il suit : on introduit dans un creuset de porcelaine un mélange formé de :

Sulfure molybdique	75
Sulfocarbonate de potassium sec	115

Le creuset recouvert de son couvercle est placé dans un fourneau Perrot et porté progressivement jusqu'à la température du rouge blanc que l'on maintient pendant une demi-heure. Après refroidissement, on enlève le creuset, le casse et met à jour une superbe masse verte, à reflets de cantharides. On la concasse et la traite par l'eau dans laquelle elle se dissout avec une belle couleur rouge. La solution, amenée à concentration, donne des prismes quadrilatères à arêtes tronquées transversalement. Ils sont d'un beau vert cantharide à la lumière réfléchie et d'un beau rouge rubis vus par transparence.

Ce sel, dit Berzélius, est probablement un des plus beaux que la chimie minérale puisse produire sous le rapport de la richesse et du jeu des couleurs.

Le sulfomolybdate de potassium est anhydre. Pulvérisé, il donne une poudre rouge qui se tasse sous le pilon et devient alors brillante et verte. Ses solutions, versées dans l'alcool, laissent précipiter une poudre d'un rouge cinabre.

Ce beau sel ne se conserve pas. Au bout de quelque temps, il a perdu ses beaux effets de lumière; les beaux cristaux tombent en poudre brune.

Sulfomolybdate de sodium, MoS_4Na^2 .

Berzélius a obtenu ce sel en décomposant par le gaz sulfhydrique le molybdate neutre de sodium cristallisé. La liqueur, évaporée à un haut degré de concentration, donne de petits cristaux grenus, d'un rouge foncé.

Il a également essayé de préparer ce sel en faisant fondre ensemble du carbonate de sodium, du soufre, du charbon en poudre et un excès de sulfure molybdique naturel. Il a obtenu une certaine quantité de sulfomolybdate de sodium mêlé à du sulfure de sodium et il conclut que pour préparer le sulfomolybdate de sodium par voie sèche, il faut employer un grand excès de sulfure molybdique.

D'après cette indication nous avons cherché à préparer ce sel en fondant du sulfocarbonate de sodium

sec avec un grand excès de sulfure molybdique. Nous avons employé :

Sulfure molybdique	50
Sulfocarbonate de sodium sec.	30

Ce mélange a été porté au rouge et maintenu à cette température pendant une heure. Refroidi, il a été traité à l'eau bouillante. On filtre et obtient une liqueur colorée en rouge que l'on concentre à pellicule. Elle cristallise en donnant un sel légèrement jaunâtre, impur, formé spécialement de composés sulfurés de sodium et d'une petite quantité de sel molybdique. De nombreux essais, faits à diverses températures, toutes supérieures à 250°, n'ont pas donné de meilleurs résultats. On doit donc abandonner l'espoir de produire le sulfomolybdate de sodium à haute température.

Sulfosels de vanadium.

Sulfure de vanadium

et de potassium ou oxysulfohypovanadite de potassium,
 $V^4O^2S, 2 K^2S, 3 H^2O$ ou $V^2O^2, V^2S, 2 K^2S, 3 H^2O$.

Ce sel a été obtenu, soit en décomposant le vanadate de potassium par le gaz sulfhydrique, soit en dissolvant l'acide vanadique dans le sulfhydrate de potassium. Sa solution a une couleur de bière. L'alcool le précipite de cette solution en donnant un corps rouge cinabre, devenant brun par le lavage.

La solution, évaporée dans le vide, donne une masse noire, terreuse, sans vestige de cristallisation et se redissolvant complètement dans l'eau.

BERZÉLIUS : *Traité de Chimie*, tome III, page 192.

Nous avons essayé d'obtenir un sulfovanadate de potassium en fondant ensemble sulfure de vanadium et sulfocarbonate de potassium.

Nous avons employé du sulfure de vanadium obtenu par l'action du sulfure d'ammonium sur une solution de vanadite d'ammonium ; pour comparaison, nous avons également fait usage de sulfure de vanadium provenant de la maison allemande E. de Haën. Dans les deux cas, les produits obtenus ont été identiques.

On a introduit dans un creuset de porcelaine un mélange de :

Sulfure de vanadium.	40
Sulfocarbonate de potassium sec.	80

On chauffe progressivement jusqu'au rouge vif et maintient cette température pendant une demi-heure. On laisse refroidir et détache la masse du creuset. Elle est d'un noir brillant, très friable, à cassure résineuse. Elle se dissout dans l'eau, en donnant tout d'abord une solution rouge, devenant bientôt d'un jaune brun, tellement intense qu'elle paraît noire. La solution, concentrée à chaud, laisse déposer en refroidissant de fines lamelles carrées, de couleur jaune sous une très faible épaisseur. Lorsque leur épaisseur augmente, elles paraissent rouges, puis noires. Lorsque les cristaux sont plus volumi-

neux, les lamelles deviennent de longs prismes, très nets, à base carrée.

Cette combinaison, essorée, séchée, donne une masse noire, brillante, se dissolvant dans l'eau distillée en donnant des solutions d'un jaune brun ; avec l'eau ordinaire, la solution louchit ; le sel de vanadium est décomposé par les éléments dissous dans l'eau. Si on la fait bouillir, elle est décomposée et abandonne par refroidissement des cristaux jaune rougeâtre, rhombiques, brillants de vanadate de potassium.

Chauffée au contact de l'air, elle dégage de l'anhydride sulfureux et donne une masse jaune ayant conservé la forme cristalline de la substance primitive.

L'acide nitrique l'attaque vivement en donnant des vapeurs nitreuses et du vanadate de potassium.

L'acide chlorhydrique le décompose et donne une solution bleue et un dépôt de soufre.

EAU DE CRISTALLISATION

Ce sel renferme de l'eau de cristallisation. Chauffé à l'étuve et porté à une température de 130°, il perd de son poids et conserve sa forme cristalline et sa couleur noir brillant.

La détermination de son eau de cristallisation a donné les résultats suivants :

Poids de la matière avant déshydratation. . .	0 gr. 6645
Poids de la matière après déshydratation. . .	0 gr. 5990
Perte de poids en eau.	0 gr. 0655

L'eau de cristallisation de ce sel p. 100 est donc de 9 gr. 857.

Composition. — L'analyse de ce sel a présenté certaines difficultés. Après de nombreux tâtonnements, voici la méthode analytique à laquelle nous nous sommes arrêté :

1° a) Un poids donné du sel, introduit dans un creuset de porcelaine, est additionné d'acide nitrique fumant et chauffé au bain de sable jusqu'à disparition totale de vapeurs acides. Il reste dans le creuset du vanadate de potassium et des traces d'acide sulfurique dont on se débarrasse en portant le creuset au rouge et l'y maintenant pendant quelques minutes. On laisse refroidir, dissout le vanadate dans l'eau et en facilite la solubilité par addition d'ammoniaque. On chasse l'excès d'ammoniaque par l'ébullition, laisse refroidir et acidule par l'acide acétique. On ajoute à la solution de l'acétate de plomb qui précipite le vanadium à l'état de pyrovanadate basique de plomb. On recueille le précipité, le lave, le sèche et pèse. Du résultat obtenu, on déduit facilement le poids de vanadium correspondant à la quantité de sel employé.

b) On débarrasse la liqueur filtrée de son excès de plomb par l'acide sulfurique et l'acide sulfhydrique. On filtre et évapore à sec dans un creuset de platine. On termine en portant le creuset au rouge, laisse refroidir et pèse. Du poids obtenu on déduit celui de potassium correspondant au poids du sel.

2° On fond dans un creuset de porcelaine un poids déterminé de sel avec 10 parties de nitrate de potassium pur. On maintient la fusion tant que l'oxygène se dégage. On laisse refroidir et dissout la masse dans l'eau distillé. On acidule par l'acide acétique et précipite par l'acétate neutre de plomb. On obtient un précipité jaune formé de pyrovanadate basique et de sulfate de plomb. On le recueille sur un filtre taré, lave, sèche et pèse. Du résultat obtenu, on retranche le poids de pyrovanadate de plomb correspondant au poids du sel. La différence exprime le poids de sulfate de plomb précipité, d'où l'on déduit le poids de soufre.

Par ce qui précède, on déduit la composition p. 100 du sel en vanadium, potassium, soufre et eau. L'oxygène qu'il renferme s'obtient par différence. La présence de l'oxygène dans le sel préparé s'explique par ce fait que les sulfures de vanadium, ainsi que Roscoë l'a établi, ne sont véritablement que des oxysulfures.

En opérant comme il vient d'être dit sur 0 gr. 25 de sel, nous avons obtenu les résultats suivants :

		Calculé %
Vanadium	0 gr. 09269	37,076
Potassium.	0 gr. 073965	29,586
Soufre	0 gr. 0447	17,880
Eau	0 gr. 02464	9,857
Oxygène par différence .	0 gr. 014005	5,600
		99,999

Calculé pour $V^4O^2S, 2K^2S, 3H^2O$ ou $V^2O^2, V^2S, 2K^2S, 3H^2O$.

Vanadium	37,638
Potassium	28,782
Soufre.	17,712
Eau	9,963
Oxygène.	5,904
	99,999

La combinaison obtenue est donc un oxysulfohypovanadite de potassium.

Sulfure de vanadium

et de sodium ou oxysulfohypovanadite de sodium

$V^4O^2S, 2Na^2S, 5H^2O$ ou $V^2O^2, V^2S, 2Na^2S, 5H^2O$.

Cette combinaison, analogue à la précédente, a été obtenue en fondant dans un creuset de porcelaine :

Sulfure de vanadium.	40
Sulfocarbonate de sodium sec	60

On porte au rouge vif et maintient cette température environ une demi-heure. On laisse refroidir et retire du creuset une masse noire, entremêlée de parties rouges, à structure cristallisée. Traitée par l'eau, elle s'y dissout en la colorant en rouge intense. Cette coloration est passagère ; en chauffant, elle disparaît et devient d'un jaune brun intense.

La solution concentrée abandonne par refroidissement des prismes à base carrée, jaunes sous une faible épaisseur, noirs sous une plus grande épaisseur.

Les cristaux recueillis, essuyés, desséchés, représentent une masse noire très brillante.

Cette combinaison présente les mêmes propriétés que la précédente ; sa solubilité dans l'eau est plus grande.

Eau de cristallisation. — Ce sel chauffé à l'étuve perd de l'eau ; la détermination de cet élément a donné les résultats suivants :

Poids de la matière avant déshydratation.	0 gr. 487
Poids de la matière après déshydratation.	0 gr. 4023
Perte de poids en eau.	0 gr. 0847

Il renferme donc 17,392 p. 100 d'eau de cristallisation.

Composition. — L'analyse de cette combinaison, faite d'après la méthode exposée précédemment, a donné les résultats suivants :

	Trouvé %	Calculé pour $V^4O^2S, 2Na^2S, 5H^2O$
Vanadium.	39,017	39,688
Sodium.	18,403	17,898
Soufre	18,844	18,677
Eau	17,392	17,509
Oxygène par différence .	6,647	calculé 6,225
	<u>100,000</u>	<u>99,997</u>

On peut ainsi représenter ce sel par la formule :



C'est un oxysulfohypovanadite de sodium.

CHAPITRE IV

Sulfosels obtenus par l'action des sulfocarbonates de potassium et de sodium sur les sulfocarbonates métalliques.

Sulfure double d'argent et de potassium, $3\text{Ag}^2\text{S}, \text{K}_2\text{S}$.

On sait que le sulfure d'argent est une sulfobase énergique. La nature nous le montre combiné aux sulfures d'arsenic, d'antimoine, de cuivre. Le laboratoire a également produit un certain nombre de sulfosels argentiques, tels que les sulfarsénite, sulfarséniate, sulfomolybdate, sulfotungstate d'argent. R. SCHNEIDER a préparé un sulfopalladate d'argent en ajoutant une molécule de sulfopalladate de potassium très divisé à deux molécules de nitrate d'argent en solution étendue.

Bulletin de la Société chimique, t. XX, p. 259.

DITTE a préparé par voie humide des sulfosels argentiques de potassium et de sodium.

C. R., t. CXX, p. 91.

Il met en contact, à froid et à l'abri de la lumière, du sulfure d'argent avec une solution saturée de

monosulfure de potassium. Il a vu qu'au bout de peu de temps le sulfure d'argent perd sa couleur noire, devient rouge et se transforme en petits cristaux accolés les uns aux autres, transparents quand ils sont minces et laissant passer une lumière rouge grenat. La composition de ce sel peut être représentée par la formule :



Nous avons obtenu un sulfosel d'argent et de potassium en fondant ensemble dans un creuset de porcelaine :

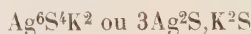
Sulfocarbonate d'argent.	30
Sulfocarbonate de potassium sec.	20

La masse obtenue, refroidie, est rouge, à structure cristalline. Traitée par l'eau, elle noircit et abandonne du sulfure de potassium. Si on la lave à l'alcool, elle reste rouge pendant longtemps ; mais elle finit toujours par devenir noire. La partie insoluble, noire, est inaltérable à l'eau. Examinée au microscope, elle apparaît formée de petits prismes rhombiques, d'un noir bleuâtre.

L'analyse de ce sel a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $3\text{Ag}^2\text{S}.\text{K}^2\text{S}$
Argent	75,346	75,878
Soufre	14,759	14,988
Potassium par différence .	9,895	9,133
	100,000	99,999

Ce sel peut donc se représenter par la formule :



Sulfure double d'argent et de sodium.

Ce sel a été préparé en fondant ensemble dans un creuset de porcelaine :

Sulfocarbonate d'argent.	30
Sulfocarbonate de sodium sec	47

La masse obtenue, refroidie, est rouge et de structure cristalline. Traitée par l'eau, elle devient noire et abandonne du sulfure de sodium. Le sulfosel d'argent et de sodium doit subir une décomposition sous l'action de l'eau. La masse obtenue, après lavage, ne présente plus le brillant de la préparation correspondante de potassium. Examinée au microscope, elle est d'un noir bleuâtre, en grande partie amorphe ; on aperçoit des débris de cristaux formés principalement d'épointements pyramidaux.

Sulfosels de cuivre.

Le sulfure cuivrique est considéré, à juste raison, comme une sulfobase active. On connaît, en effet, de nombreux composés, tant naturels qu'artificiels, dans lesquels il est combiné. Nous avons préparé les sulfures doubles de cuivre et de potassium, de cuivre et de sodium. Ces deux sels ont été étudiés par R. Schneider.

Bulletin de la Société chimique, tome XIII, page 500.

Sulfure double de cuivre et de potassium.

R. Schneider a préparé un cuprosulfure cupropotassique en maintenant en fusion pendant quelques minutes un mélange de :

Cuivre en poudre	2
Carbonate de potassium sec	6
Soufre en fleur.	6

La masse, reprise par l'eau, abandonne des lamelles quadrangulaires très brillantes, d'un bleu d'acier, qui présentent la composition suivante :



Nous avons obtenu ce sel en fondant ensemble dans un creuset de porcelaine un mélange de :

Sulfocarbonate de cuivre	34
Sulfocarbonate de potassium sec	40

On élève la température jusqu'au rouge blanc et la maintient pendant une demi-heure. La masse refroidie, concassée, présente une structure cristallisée.

Traitée par l'eau, elle donne un résidu brillant, à reflets violacés. Si on l'examine au microscope, on voit qu'il est composé de cristaux quadrangulaires, noirs quand ils ont une certaine épaisseur, violets quand ils sont minces. Ils paraissent également violet en lumière réfléchie. La couleur est donc différente de celle indiquée par le chimiste allemand.

L'analyse de ce sel a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Cu}^3\text{S}^6\text{K}^2$
Cuivre	65,224	65,295
Soufre	24,720	24,678
Potassium par différence .	10,056	10,026
	100,000	99,999

Ces résultats font attribuer au sel la formule :



Sulfure double de cuivre et de sodium, $\text{Cu}^4\text{S}^4\text{Na}^2$.

Le cuprosulfure cuprosodique a été obtenu par R. Schneider comme le sel correspondant de potassium. Nous l'avons obtenu en fondant au creuset de porcelaine un mélange de :

Sulfocarbonate de cuivre	35
Sulfocarbonate de sodium sec	35

On porte au rouge blanc et maintient cette température pendant une demi-heure. La masse refroidie, concassée, est traitée par l'eau. Elle abandonne un résidu insoluble, formé d'aiguilles prismatiques, noires par transmission, bleues par réflexion, fondant à une température inférieure à celle du rouge, sans altération à l'abri de l'air, mais brûlant à son contact.

Ce sel, d'après R. Schneider, aurait pour formule :



Le sel que nous avons préparé, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

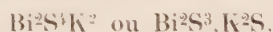
	Trouvé	Calculé pour $\text{Cu}^4\text{S}^4\text{Na}^2$
Cuivre	59,476	59,345
Soufre	29,762	29,906
Sodium par différence . .	10,762	10,747
	100,000	99,998

qui conduisent à attribuer au sel la formule :



Sulfosels de bismuth.

Sulfure double de bismuth et de potassium



R. Schneider (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XII, p. 247)
en chauffant ensemble :

Bismuth pulvérisé.	1
Soufre en fleur	6
Carbonate de potassium sec.	6

a obtenu le composé $\text{Bi}^2\text{S}^4\text{K}^2$ ou $\text{Bi}^2\text{S}^3, \text{K}^2\text{S}$. Le produit fondu, lavé à l'eau, abandonne des aiguilles à éclat métallique, d'un gris d'acier, souvent accolées normalement à un cristal plus volumineux et terminées par un pointement octaédrique.

A. DITTE, étudiant les propriétés du sulfure de bismuth, Bi_2S_3 , observe que ce composé est soluble dans les solutions de monosulfure de potassium et qu'il forme avec ce dernier le sulfure double, $\text{Bi}_2\text{S}_4, 4\text{K}_2\text{S}, 14\text{H}_2\text{O}$. Cette combinaison se présente sous forme de rhomboédres transparents, jaune rougeâtre, nets, brillants et très réfringents. Ils sont solubles dans les solutions étendues de K_2S et décomposables par l'eau.

Nous avons cherché à produire la combinaison des composés sulfurés de bismuth et de potassium, en fondant au creuset de porcelaine un mélange de :

Sulfocarbonate de bismuth	50
Sulfocarbonate de potassium sec	25

La masse fondue est maintenue à la température du rouge blanc pendant une demi-heure. Refroidie et enlevée du creuset, elle paraît noire avec des reflets bleuâtres. On l'épuise par l'eau ; elle abandonne une masse cristallisée formée de fines aiguilles prismatiques. Ces aiguilles sont le plus souvent réunies entre elles et représentent assez bien l'aspect d'un sapin mort munide ses branches. Elles sont terminées par un époinement octaédrique très net. Cette combinaison paraît identique à celle de R. Schneider. Cette masse cristalline, chauffée à l'abri de l'air, ne subit aucune altération ; mais si l'air intervient, elle brûle en laissant un résidu formé de sulfate de potassium et de sulfate basique de bismuth. L'acide chlorhydrique décompose facilement ce sel avec dégagement de gaz sulfhydrique.

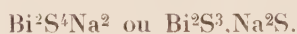
L'analyse de ce sel a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Bi}^2\text{S}^4\text{K}^2$
Bismuth	67,426	67,092
Soufre	20,406	20,447
Potassium par différence .	12,468	12,460
	100,000	99,999

qui font attribuer à la combinaison la formule :



Sulfure double de bismuth et de sodium



Ce composé a été préparé par R. Schneider en chauffant :

Carbonate de sodium sec.	6
Bismuth pulvérisé.	4
Soufre en fleur	6

La masse, reprise par l'eau, abandonne de petits prismes brillants d'un gris d'acier.

Nous avons reproduit cette combinaison, en fondant dans un creuset de porcelaine un mélange de :

Sulfocarbonate de bismuth.	50
Sulfocarbonate de sodium sec	20

La masse refroidie, concassée, est épuisée par l'eau. Elle donne un résidu brillant formé de petites aiguilles.

L'analyse de ce sel a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Bi}^2\text{S}^3\text{K}^2$
Bismuth.	70.678	70,707
Soufre	21,536	21,548
Sodium par différence . .	7,786	7,744
	100,000	99,999

Sulfosels de fer.

R. Schneider est le premier qui a réalisé les combinaisons du sesquisulfure de fer avec les sulfures alcalins. Il chauffait au rouge, dans un creuset spacieux, un mélange de :

Fer pulvérisé.	4
Carbonate de potassium sec.	6
Soufre en fleur	6

Il obtint une masse qui, traitée par l'eau, lui cède sulfure et hyposulfite de potassium, tandis qu'il reste une grande quantité d'aiguilles déliées, flexibles, brillantes, de couleur pourpre et réunies en une masse feutrée. Ces cristaux sont encore plus beaux, dit-il, lorsqu'on additionne la potasse de $\frac{1}{6}$ de son poids de soude. Ce produit aurait pour composition :



Il a préparé de même le sel correspondant de sodium qui a la même formule.

Bulletin de la Société chimique, t. XII, p. 246.

R. Preiss a également préparé ce composé, et voici comment le *B. S. C.*, t. XV, p. 454, rapporte sa préparation :

On chauffe dans un creuset couvert, qu'on ne remplit qu'à moitié, un mélange de :

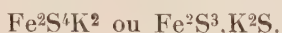
Fer réduit	4
Carbonate de potassium sec.	5
Soufre en fleur	5

Lorsque la masse, après s'être boursoufflée, est en fusion tranquille, on augmente le feu et on maintient le creuset au rouge vif pendant une heure. Après le refroidissement, on traite par l'eau la masse fondue qui est demi-métallique et brillante. Si l'opération a réussi, le lavage s'opère facilement, la liqueur est colorée en jaune par du polysulfure de potassium et s'éclaircit rapidement. Si l'opération n'a pas réussi, le dépôt ne s'effectue qu'avec une grande lenteur et les eaux de lavage sont verdâtres. On exprime le produit cristallisé dans du papier et le sèche rapidement à 100°, ce qui ne l'altère pas si la température de l'opération a été poussée suffisamment haut. Dans le cas contraire, le produit perd facilement son éclat. C'est du sulfoferrite de potassium dont la formule est $\text{Fe}^2\text{S}^3, \text{K}^2\text{S}$.

Le même auteur constate que la combinaison sodique correspondante est plus difficile à obtenir.

Nous avons reproduit des combinaisons de sulfure de fer et de métaux alcalins ; voici comment nous avons procédé et les résultats obtenus :

Sulfure double de fer et de potassium



Nous chauffons dans un creuset de porcelaine un mélange de :

Sulfocarbonate ferreux sec	40
Sulfocarbonate de potassium sec	45

nous élevons la température jusqu'au rouge vif et la maintenons pendant une demi-heure. Nous laissons refroidir, nous obtenons une masse solide, de coloration violette, à structure cristalline. Nous traitons la masse par l'eau et enlevons du polysulfure de potassium qui colore l'eau en jaune. Après lavage complet on obtient une masse formée de fines et longues aiguilles prismatiques violettes. Chauffées à l'abri de l'air, elles n'éprouvent aucune altération et conservent leur éclat ; exposées à l'air humide, elles perdent leur éclat et se recouvrent d'oxyde de fer. Les acides les décomposent avec facilité.

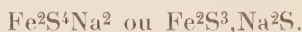
L'acide chlorhydrique les décompose immédiatement en donnant du gaz sulfhydrique et un dépôt de soufre.

L'analyse de ce composé a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calcule pour $\text{Fe}^2\text{S}^4\text{K}^2$
Fer.	35,215	35,220
Soufre	40,247	40,251
Potassium par différence .	24,538	24,528
	100,000	99,999

On voit que le sel obtenu a la même composition que celui obtenu par R. Schneider et K. Preiss.

Sulfure double de fer et de sodium



Nous avons vu que K. Preiss signalait la difficulté qu'on éprouvait pour obtenir ce composé; notre méthode ne présente pas cette particularité et donne ce sel tout aussi facilement que celui correspondant de potassium.

Nous l'obtenons en fondant dans un creuset de porcelaine un mélange de :

Sulfocarbonate ferreux	40
Sulfocarbonate de sodium sec	40

On porte la température au rouge vif que l'on maintient pendant une demi-heure. On laisse refroidir et retire du creuset une masse de couleur violette présentant à sa surface de longues aiguilles cristallisées. On traite la masse par l'eau, elle se délite rapidement et abandonne au dissolvant ses sulfures de sodium. Les cristaux primitifs ne conservent pas leur longueur; ils se brisent et donnent une masse feutrée, à reflets violacés, formée de fines aiguilles prismatiques. Examinées au microscope, elles sont de couleur violet rose en lumière réfléchie.

En les chauffant à l'abri de l'air, elles fondent sans s'altérer; exposées à l'air humide, elles s'oxydent et prennent une teinte rougeâtre. Les acides les décom-

posent avec facilité. Soumises à l'analyse, elles offrent la composition centésimale suivante :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Fe}^2\text{S}^3\text{Na}^2$
Fer.	39,244	39,460
Soufre	44,847	44,755
Sodium par différence . . .	15,942	16,084
	100,000	99,999

résultats qui conduisent à donner au composé la formule :



Sulfosels de manganèse.

A. Vœlker a préparé les sulfures doubles de manganèse et de potassium, de manganèse et de sodium. Il chauffait au rouge un mélange de

Sulfate manganeux anhydre	4
Carbonate alcalin desséché.	3
Noir de fumée	0,5
Fleur de soufre.	en excès

La masse fondue, refroidie, était traitée par de l'eau froide privée d'air. Elle abandonnait les sulfures doubles sous forme de lamelles micacées rouges, inaltérables à l'air sec, mais brunissant en s'oxydant à l'air humide.

Nous avons préparé ces sels en opérant comme il suit :

Sulfure double de manganèse et de potassium



Nous portons au rouge vif, dans un creuset de porcelaine, un mélange de :

Sulfocarbonate de manganèse	49
Sulfocarbonate de potassium sec.	25

La masse fondue, refroidie, de couleur rouge, à structure cristalline, est reprise par l'eau froide bouillie qui enlève les sulfures de potassium et laisse une masse rose formée de lamelles cristallisées. Examinées au microscope, ces lamelles apparaissent formées de prismes accolés; deux de leurs bords sont généralement dentelés comme une scie. Souvent deux de ces lamelles sont réunies par leurs bords dentés et vers leur milieu, on voit une série de petites ouvertures losangiques parfaitement régulières. La substance humide est très oxydable; abandonnée sur une feuille de papier, elle brunit, s'échauffe par l'oxydation et parvient à une température capable d'enflammer le papier. On la dessèche rapidement, en la lavant à l'alcool à 95°, puis la plaçant dans le vide sec. On conserve pendant quelque temps la couleur rose au produit, mais avec le temps il devient brun, puis noir.

L'analyse des cristaux a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Mn}^3\text{S}^4\text{K}^2$
Manganèse	44,867	44,474
Soufre	34,394	34,501
Potassium par différence .	20,739	21,024
	100,000	99,999

Sulfure double de manganèse et de sodium



Ce sel a été préparé comme le précédent, en fondant dans un creuset de porcelaine, un mélange de :

Sulfocarbonate de manganèse	49
Sulfocarbonate de sodium sec.	20

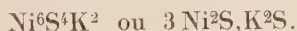
La masse fondue, refroidie, est de couleur rose et présente une structure cristallisée. On la traite par de l'eau bouillie froide qui lui enlève ses sulfures de sodium. Le produit rose qu'on obtient est cristallisé, moins lamelleux que le précédent. Examiné au microscope, il se montre composé de petits prismes roses, très oxydables, brunissant avec la plus grande facilité. Au bout de peu de temps, le produit est devenu complètement noir.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Mn}^3\text{S}^4\text{Na}^2$
Manganèse	48,595	48,672
Soufre	37,708	37,758
Sodium par différence . .	13,697	13,569
	100,000	99,999

Sulfosels de nickel.

Sulfure double de nickel et de potassium



Nous avons obtenu ce sel en fondant au rouge, dans un creuset de porcelaine, un mélange de :

Sulfocarbonate de nickel	50
Sulfocarbonate de potassium sec.	25

Le creuset refroidi, on en retire une masse vert jaunâtre, brillante, d'aspect cristallisé. Traitée par l'eau, elle abandonne des composés sulfurés de potassium et donne un résidu brillant vert jaunâtre, composé de prismes et lamelles rhombiques.

Ce sel est inaltérable à l'air; les acides minéraux le décomposent facilement avec dégagement de gaz sulfhydrique.

L'analyse de ce sel a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Ni}^6\text{S}^4\text{K}^2$
Nickel	64,403	63,214
Soufre	21,647	22,857
Potassium par différence .	13,950	13,928
	100,000	99,999

On peut donc représenter ce sel par la formule :



Sulfure double de nickel et de sodium



Ce composé a été obtenu par la fusion au rouge vif, dans un creuset de porcelaine, d'un mélange de :

Sulfocarbonate de nickel.	50
Sulfocarbonate de sodium sec.	20

La masse refroidie, sortie du creuset, ressemble à la précédente. Elle est vert jaunâtre, brillante, de structure cristalline. Épuisée par l'eau, elle cède des composés sulfurés de sodium et laisse des lamelles

brillantes, vert jaunâtre. Séchées, elles sont très légères, inaltérables à l'air.

Traitées par l'acide chlorhydrique, elles se décomposent avec dégagement de gaz sulfhydrique et un dépôt de sulfure de nickel difficilement soluble.

La composition de ce sel est la même que celle du précédent ; l'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Ni}^6\text{S}^4\text{Na}^2$
Nickel	65,832	67,045
Soufre	25,408	24,242
Sodium par différence . .	8,760	8,712
	100,000	99,999

La formule de ce sel est donc :



Sulfosels de cobalt.

En cherchant à produire les sulfosels de cobalt et de potassium, de cobalt et de sodium, nous avons obtenu non pas ces sels eux-mêmes, mais un sulfure de cobalt cristallisé.

On fond au creuset de porcelaine un mélange de :

Sulfocarbonate de cobalt.	32
Sulfocarbonate de potassium sec	40

On élève la température jusqu'au rouge vif et la maintient pendant une demi-heure. On laisse refroidir et retire du creuset une masse vert jaunâtre, de

structure cristallisée. On épuise par l'eau et obtient un résidu formé de prismes gris jaunâtre, à pointements octaédriques. L'acide nitrique l'attaque violemment, l'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement de gaz sulfhydrique.

L'analyse qualitative a montré que ce composé ne renferme que du cobalt et du soufre, et l'analyse quantitative a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour Co^3S^4
Cobalt	58,508	58,032
Soufre	40,675	41,967
	99,183	99,999

On voit que ce sulfure a pour formule Co^3S^4 . Nous avons ainsi réalisé la production artificielle du sulfure naturel Co^3S^4 connu sous le nom de siegénite ou linnéite.

La même opération a été faite avec le sulfocarbonate de sodium. Nous avons fondu ensemble :

Sulfocarbonate de cobalt	32
Sulfocarbonate de sodium sec.	30

Le tout a été porté à la température du rouge vif et maintenu à cette température pendant une demi-heure. Après refroidissement, on a retiré du creuset une masse vert jaunâtre, de structure cristallisée. Épuisée par l'eau, elle a laissé un résidu gris verdâtre cristallisé, d'aspect identique au précédent. Les analyses qualitative et quantitative ont donné les mêmes résultats.

Sulfosels de plomb.

Sulfure double de plomb et potassium



Nous avons obtenu ce sel en fondant au creuset de porcelaine un mélange de :

Sulfocarbonate de plomb	40
Sulfocarbonate de potassium sec.	40

Le tout en fusion a été maintenu à la température du rouge blanc pendant une demi-heure. La masse refroidie, retirée du creuset, est d'un noir brillant. On la concasse et l'épuise par l'eau. Elle laisse un résidu formé de prismes rhombiques, brillants, d'un noir violacé, inaltérables à l'air.

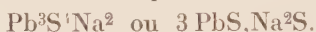
L'analyse quantitative de ce sel a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Pb}^3\text{S}^4\text{K}^2$
Plomb	75,488	75,244
Soufre	45,235	45,357
Potassium par différence .	9,577	9,431
	100,000	99,999

La formule de ce composé est donc :



Sulfure double de plomb et de sodium



Le sulfure double de plomb et de sodium a été obtenu en fondant un mélange de :

Sulfocarbonate de plomb	40
Sulfocarbonate de sodium sec	35

La masse refroidie, retirée du creuset, est épuisée par l'eau. Elle abandonne un résidu gris bleuâtre, très ténu. Examiné au microscope, on observe qu'il est formé de petits prismes courts accompagnés de fines aiguilles beaucoup plus longues.

L'analyse de ce sel a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Pb}^3\text{S}^4\text{Na}^2$
Plomb	77,426	78,113
Soufre	45,629	46,400
Sodium par différence . .	6,945	5,778
	400,000	99,991

Ce sel a donc la même formule que le précédent ou :



Sulfosels de cadmium.

En essayant de produire le sulfure double de cadmium et de potassium, nous n'avons obtenu que du sulfure de cadmium cristallisé et reproduit ainsi la greenockite artificielle.

Nous avons fondu, au creuset de porcelaine, un mélange de :

Sulfocarbonate de cadmium	50
Sulfocarbonate de potassium sec.	20

On chauffe progressivement jusqu'au rouge vif et maintient cette température pendant une demi-heure. On laisse refroidir et retire du creuset une masse jaune verdâtre, cristallisée, d'un brillant micacé. On l'épuise par l'eau alcoolisée; elle laisse un résidu lamelleux, jaune verdâtre. Si on l'examine au microscope, on voit qu'il est formé de prismes hexagonaux réguliers. L'analyse qualitative de ce composé a montré qu'il n'est formé que de cadmium et de soufre; l'analyse quantitative a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour CdS
Cadmium	77,426	77,777
Soufre	21,975	22,222
	99,401	99,999

On voit ainsi que le produit obtenu n'est autre que du sulfure de cadmium cristallisé ou greenockite artificielle déjà obtenu par de nombreuses méthodes.

Sulfure double de cadmium et de sodium
 $\text{Cd}^3\text{S}^4\text{Na}^2$ ou $3 \text{ CdS}, \text{Na}_2\text{S}$.

R. Schneider a obtenu cette combinaison en fondant et maintenant au rouge vif, pendant dix minutes, un mélange de :

Sulfure de cadmium	4
Soufre en fleur.	42
Carbonate de sodium sec	42

La masse refroidie, reprise par l'eau, laisse une poudre cristalline jaune, souillée de sulfure de sodium et de sulfate de sodium.

L'auteur constate que la purification du sel est difficile, parce que la combinaison se détruit peu à peu au contact de l'eau en perdant du sulfure de sodium et que la décomposition finit par être totale.

C'est pour éviter cette décomposition qu'on traite la masse par de l'eau alcoolisée à 40° ou 50°.

Nous avons obtenu ce composé en fondant, dans un creuset de porcelaine, un mélange de :

Sulfocarbonate de cadmium.	50
Sulfocarbonate de sodium sec	25

On porte progressivement la température jusqu'au rouge vif et la maintient pendant une demi-heure. La masse refroidie, retirée du creuset, est de couleur orange. On la concasse et la lave avec de l'alcool à 50° afin d'éviter autant que possible, ainsi que l'indique R. Schneider, l'action décomposante de l'eau. Après épuisement par lavages nombreux, on obtient une poudre cristalline jaune rougeâtre présentant des particules très brillantes. Examinée au microscope, cette poudre apparaît constituée par des lamelles rhombiques, altérées, présentant de nombreuses échancrures ; elle paraît homogène.

D'après R. Schneider, ce sel aurait pour composition :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Cd}^2\text{S}^4\text{Na}^2$
Cadmium.	65,88	65,02
Soufre	25,10	26,65
Sodium.	9,02	8,33
	100,00	100,00

Résultats qui lui feraient attribuer la formule



Ann. de Pogg., CXLIX page 391.

Sulfosels de zinc.

Sulfure double de zinc et de potassium



Ce sel a été obtenu par R. Schneider en fondant un mélange de :

Sulfure de zinc pur et sec	4
Soufre en fleur.	24
Carbonate de potassium sec	24

et maintenant la fusion au rouge vif pendant 10 minutes.

La masse fondue, refroidie, traitée par l'eau, abandonne un mélange de sulfure double de zinc et de potassium et de sulfure de zinc.

Le sulfure de zinc ainsi obtenu, dit l'auteur, qui aurait ainsi réalisé la synthèse de la blende, est une poudre jaunâtre qui, examinée au microscope, paraît constituée par des files d'octaèdres réguliers.

Le sulfure double de zinc et de potassium est constitué par des feuillets incolores, beaucoup plus légers. En mettant à profit cette propriété, on peut facilement les séparer, par lévigation, du sulfure de zinc.

Nous avons préparé cette combinaison plus facilement et pure en fondant au creuset de porcelaine un mélange de :

Sulfocarbonate de zinc	50
Sulfocarbonate de potassium sec	25

Le tout est porté progressivement au rouge vif que l'on maintient pendant 20 minutes. On laisse refroidir et enlève du creuset une masse rose, de structure cristallisée, fibreuse. Abandonnée à l'air, elle s'effrite rapidement. Les longues aiguilles cristallisées qui la composent tombent en poussière. Épuisée par l'eau, elle laisse une masse rose formée de lamelles rhombiques, incolores sous une faible épaisseur, roses quand elles sont plus épaisses. Le microscope ne décèle plus les files d'octaèdres de sulfure de zinc vues par R. Schneider. La masse est homogène.

L'eau ne le décompose pas. Les acides même très étendus le décomposent avec dégagement de gaz sulfhydrique et formation d'un sel de zinc. Le gaz carbonique humide l'altère peu à peu et le recouvre d'hyposulfite de potassium.

L'analyse quantitative de ce sel a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Zn}^3\text{S}^4\text{K}^2$
Zinc	48,327	48,628
Soufre	31,864	31,920
Potassium par différence .	49,809	49,451
	100,000	99,999

qui font attribuer au sel la formule :



Sulfure double de zinc et de sodium



R. Schneider a obtenu cette combinaison en opérant comme pour celle correspondante de potassium. Il fond un mélange de :

Sulfure de zinc.	4
Carbonate de sodium sec	12
Soufre en fleur.	12

et maintient la fusion pendant dix minutes, au rouge vif.

La masse refroidie, retirée du creuset, est traitée par de l'eau bouillie : elle laisse une masse presque complètement composée de sulfure double de zinc et de sodium, souillée d'un peu de sulfure de zinc. On lave rapidement, essuie avec du papier filtre et termine la dessiccation dans un courant d'hydrogène en chauffant légèrement.

La même combinaison a été obtenue comme il suit :

On fond, au creuset de porcelaine, un mélange de :

Sulfate de zinc sec	50
Sulfocarbonate de sodium sec	25

On porte progressivement la température jusqu'au rouge vif et la maintient pendant une demi-heure. On laisse refroidir. La masse sortie du creuset est d'un rose accentué. Concassée, elle apparaît avec une structure cristallisée très nette. Elle s'effrite

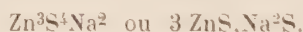
rapidement à l'air humide et les longues aiguilles que l'on distinguait dans la masse cristallisée tombent en poussière. On épuise par l'eau distillée ; on obtient un résidu rose qu'on lave à l'alcool et sèche rapidement entre des doubles de papier buvard. En l'examinant au microscope, on reconnaît qu'il est formé de lamelles rhombiques, incolores sous une faible épaisseur, roses quand elles ont une certaine épaisseur. La masse est homogène ; on n'aperçoit point de cristaux octaédriques de sulfure de zinc.

Le sulfure double de zinc et de sodium se conserve bien et ne semble pas s'altérer. Les acides, même très dilués, le décomposent avec facilité, l'action est très vive.

L'analyse de cette combinaison a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Zn}^3\text{S}^4\text{Na}^2$
Zinc	32,547	32,845
Soufre	34,712	34,688
Sodium par différence . .	12,741	12,466
	100,000	99,999

qui lui font attribuer la formule :



CONCLUSIONS

I. — Dans le travail précédent, nous avons fait connaître une nouvelle méthode pour préparer les sulfosels soit par voie humide soit par voie sèche. Elle se distingue par sa facilité et la pureté de ses produits.

II. — Son emploi nous a conduit à faire une nouvelle étude des sulfocarbonates, et en particulier, des sulfocarbonates alcalins, que nous avons mis sous une forme commode, pour les réactions auxquelles nous les destinions.

III. — Nous avons donné de nouvelles quantités d'eau de cristallisation pour différents sels, en particulier pour le sulfarséniate trisodique et le sulfostannate de sodium.

IV. — Nous avons reproduit un grand nombre de sulfosels et obtenu de nouveaux composés :

1° Deux nouveaux sels de vanadium, un oxysulfohypovanadite de potassium et un oxysulfohypovanadite de sodium ;

2° Un nouveau sulfure double de cuivre et de sodium ;

3° Un nouveau sulfure double d'argent et de potassium ;

4° Deux sulfosels de nickel, le sulfure double de nickel et de potassium, le sulfure double de nickel et de sodium dont les formules sont analogues à celle du sel d'argent précité ;

5° Deux sulfures artificiels, cristallisés, le sulfure de cadmium et le sulfure de cobalt, correspondant à deux sulfures naturels, la greenockite et la siegénite.

Vu :

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,
CAZENEUVE.

Vu :

POUR LE DOYEN,
L'Assesseur :
LACASSAGNE

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE,
Président du Conseil de l'Université,
G. COMPAYRÉ.

